古典液体表面張力の統計力学的表式について

東北大工学部　田　中　　実

§1. 緒　言

van der Waals の気相液相界面の自由エネルギーの統計熱力学的考察以来，表面張力あるいは境界層の1体（密度）分布関数プロフィルについての統計力学的議論は，最も簡単な不均質流体系の例題として多くの人々により考察がなされた。

考察の出発点としては，Gibbs の dividing surface の excess free–energy の内容を追求する van der Waals の系列ともいうべき立場と，パスカルの原理が境界層で破れることから境界面に沿う張力のテンソルを定式化する Kirkwood –Buff の立場とが知られている。この双方の定式化は，考える流体系が2体中心力による粒相互作用のみを持つ場合には，同等の結果を与えることが，例えば Harasima によって示され，表面張力 γ として次式が導かれた。

$$\gamma = \frac{1}{2}\int dz_1 \int d\mathbf{R}_{12} \frac{d\phi(R_{12})}{dR_{12}} \cdot \frac{(x_{12}^2 - z_{12}^2)}{R_{12}} n_s^{(2)}(z_1;\mathbf{R}_{12}) \tag{1}$$

$$n_s^{(2)}(z_1;\mathbf{R}_{12}) = n^{(2)}(z_1;\mathbf{R}_{12}) - \theta(z_1) n_g^{(2)}(\mathbf{R}_{12}) - \{1-\theta(z_1)\} n_\ell^{(2)}(\mathbf{R}_{12}),$$

$$n^{(2)}(z_1:\mathbf{R}_{12}) \equiv \langle \Sigma\, \delta(\mathbf{R}_1 - \mathbf{R}_i)\, \delta(\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_j) \rangle \ .$$

ここで，$n^{(2)}(z_1:\mathbf{R}_{12})$ は xy 面に平行な dividing surface （$z=0$）を持つ気液共存系の2体対密度分布関数，$n_g^{(2)}$，$n_\ell^{(2)}$ はその温度で一様な体系として存在する気体および液体の2体対密度分布関数，$\theta(z)=1$，$z \geqq 0$；$=0$，$z<0$，である。

一方，早くも Yvon によって指摘されたことであるが，excess free energy を定式化する方針は，何も対相互作用の系に限定することなく，もっと一般の場合を含む形式を与える。

$$\gamma = \frac{kT}{4}\iint dz\, dz' \left(\frac{dn}{dz}\right)\left\{\int d\mathbf{r}\cdot r^2\, C(0,z:\mathbf{r},z')\right\}\left(\frac{dn}{dz'}\right) \tag{2}$$

ただし， $n(z) \equiv n^{(1)}(R)$ は z−方向に変化する平衡密度分布， $C(\mathbf{r},z;\mathbf{r}',z')$ はこの水平境界層を持つ共存系での direct correlation function である。この (2)から， $C(0,z;\mathbf{r},z')$ について近距離型の近似形を仮定すれば，

$$\frac{1}{4}\int d\mathbf{r}\ r^2\, C(0,z:\mathbf{r},z') \cong \frac{\ell^2}{6}\,\delta(z-z'), \tag{3}$$

ただちに van der Waals の結果に到る。ただし ℓ は Orusten−Zernike 流のcorrelation−length である。

これ等の２つの表式に関連して，出発点を種々の現象論的表式にとる統計力学的考察が試みられた。末尾の大まかに分類した文献リストを参照されたい。

さて，最近の20年間には，気液共存系の critical point 近傍のゆらぎの critical index の１例として， $\gamma(T)$ の critical exponent の解析が話題となった。測定の手段の１つとして，表面波 capillary wave の分散の温度変化を調べることが挙げられる。表面波として熱的ゆらぎによるものならば，波長が非常に短かくて重力 (g) による効果は無視できて，

$$\omega^2 = \frac{\gamma}{m(n_\ell + n_g)}\, q^3 ,\quad q \gg [\gamma/mg(n_\ell - n_g)]^{-1}, \tag{4}$$

の分散則が導かれる。 n_ℓ, n_g は平衡状態としての液体，気体の数密度である。従ってたとえば光の表面反射のスペクトルには， $\omega_0 \pm \omega(q)$ の stokes, anti−stokes ピークが生じ，その分離の間隔から，直ちに $\gamma(T)$ が測定される。古典論に立てば，(2)，(3) から index の評価として，

$$\gamma(T) \cong \frac{kT}{6}\,\ell^2 \cdot \frac{(\triangle n)^2}{(\triangle z)^2}\cdot |\triangle z| ,$$

ただし， $\triangle n = n_\ell(T) - n_g(T)$， $\triangle z$ は境界層のゆらぎの厚さの程度であり，分子場論としては，

$$\gamma(T) \cong \frac{kT_c}{6}\,\ell^2 (T-T_c)^{2\beta+\nu}, \quad (\to 0,\ T\to T_c)$$

$$(\triangle n) \qquad (T-T_c)^{\beta}, \propto |\triangle z| \sim \xi \propto |T-T_c|^{-\nu},$$

実測との比較は Buff–Lovett の報告をみられたい。

それで，表面張力の統計力学的表式の理論としては，不均質流体中の熱的ゆらぎの考察に基づく展開が，先に挙げた (1) または (2) を導いた２つの立場に対比して進められるべきことになろう。実際， Triezenbery–Zwanzig （′72) の excess free energy についての short–note はそれを狙ったものである。以下で，簡単なゆらぎの理論から，(4) に相当する capillary wave dispersion を導き， γ の表式を導くことにする。

§2. 境界層の密度プロフィルのゆらぎ理論

Parcus のように汎関数微分の方法を採る。気液共存系の不均質密度分布 n(R)が何か仮想的にでもよいから外場 ψ(R) で誘起されているものとする。

$$n(R) \equiv n(R|\psi(R)) \tag{5}$$

この時， $n^{(2)}(R,R')$ を対密度分布関数として，

$$\frac{\delta n(R)}{\delta\psi(R')} = -\frac{1}{kT}\left[n^{(2)}(R,R') - n(R)n(R') + n(R)\delta(R-R')\right], \tag{6}$$

逆に， ψ(R) を n(R) の functional とみなしてもよいから，座標系のシフト $\vec{\varepsilon}$ に対しては，

$$\psi(R|n(R+\vec{\varepsilon})) = \psi(R+\vec{\varepsilon}|n(R)) \tag{7}$$

$\vec{\varepsilon}$ の１次まで展開して，

$$\nabla_R\,\psi(R) = \int dR' \left(\frac{\delta\psi(R)}{\delta n(R')}\right) \nabla_{R'}\, n(R') \tag{8}$$

この積分核 $(\delta\psi(R)/\delta n(R'))$ は，(6) の逆として次の direct correlation function を用いて表わされることは，よく知られたことであろう。

$$n^{(2)}(R,R') = n(R)n(R')\{h(R,R')-1\}$$

$$h(R,R') = c(R,R') + \int dR''\, c(R,R'')n(R'')h(R'',R')$$

$$\therefore \frac{\delta\psi(\mathbf{R})}{\delta n(\mathbf{R}')} = kT\left\{c(\mathbf{R},\mathbf{R}') - \frac{\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}')}{n(\mathbf{R})}\right\} \equiv kT\,K(\mathbf{R},\mathbf{R}') \tag{9}$$

今，特に $\psi(\mathbf{R}) \equiv mgz$ （重力場）としてみれば，

$$n(\mathbf{R}) = n(z), \quad c(\mathbf{R},\mathbf{R}') = c(z,z';\mathbf{r}-\mathbf{r}')$$

$$\therefore \int dz'\left\{\frac{\delta(z-z')}{n(z)} - \int d\mathbf{r}\; c(z,z';\mathbf{r})\right\}\left(\frac{dn(z')}{dz'}\right) = -\frac{mg}{kT} \tag{10}$$

これが，重力場の下での平衡分布 n(z) を求める積分方程式である。（重力場は非常に弱いとし，左辺の積分核は $g=0$ の場合を代入する。）ここで，local theory として，(10) の積分核を

$$(\text{核分核}) \cong -\left[c_0(n) - n^{-1}(z) + \frac{\ell^2}{6}\frac{d^2}{dz^2}\right]\delta(z-z')$$

とおけば，$c_0(n) - n^{-1}(z)$，はある高さ z 近傍の local layer の圧縮率に他ならないから，Fisk－Widom 等の結果が導かれる。次節のために次のフーリェ成分を導入しておく，

$$K(z,z';\mathbf{r}-\mathbf{r}') = \int K_q(z,z')\exp\left[i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')\right]d\mathbf{q}$$

$$K_q(z,z') = K_0(z,z') + q^2K_2(z,z') + \cdots\cdots \tag{11}$$

$$\therefore \int dz'\,K_0(z,z')\frac{dn(z')}{dz'} = \frac{mg}{kT} \tag{12}$$

§ 3. 境界層の密度のゆらぎと capillary wave

(10)，(12) で定まる平衡分布 n(z) からのゆらぎの kinematics を議論しよう。

$$\delta n(\mathbf{R},t) \equiv \sum_{i=1}^{N}\delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}_i(t)) - n(z) \tag{13}$$

$$\delta\ddot{n}(\mathbf{R},t) = \int d\mathbf{R}'\,A(\mathbf{R},\mathbf{R}')\,\delta n(\mathbf{R}',t) + \left(\delta\ddot{n}(\mathbf{R},t)\right)_{nh} \tag{14}$$

右辺第２項は non-hydrodynamic な効果とする。

$$\therefore\ A(R,R') = \int dR'' \langle \delta\ddot{n}(R,t)\,\delta n(R'',t)\rangle \langle \delta n(R'',t)\,\delta n(R',t)\rangle^{-1}$$

ただし右辺の第２因子は (6) の逆積分核に他ならないから，“振動数”核 $A(R,R')$ は (9) を用いて表わされる。

$$\langle \delta\ddot{n}(R,t)\,\delta n(R',t)\rangle = -\frac{kT}{m}\nabla_R \nabla_{R'} \langle \sum_i \delta(R-R_i(t))\rangle\,\delta(R-R'),$$

$$\therefore\ \delta\ddot{n}(R,t) = \nabla_R\{n(z)\nabla_R\, p(R,t)\} + (\text{non-hydro})$$

$$p(R,t) \equiv -\frac{kT}{m}\int dR'\,K(R,R')\,\delta n(R',t)$$

もちろん $p(R,t)$ は pressure tensor に対応する。(10) と同様重力場の下での分布のゆらぎを考え，ただし波長が capillary constant （$\sim 1cm$）に比して十分短い領域として $g\to 0$ の極限での振動数を求める。$\delta n(R,t)$ のフーリェ成分 $\delta n_q(z;\omega)$，（変数 R のうち xy 成分については併進対称性と等方性を有するから，$(x,y)\equiv \mathbf{r}$ と t についてフーリェ変換をとったもの），に対して上の運動方程式は，

$$-\omega^2\,\delta n_q(z;\omega) = -q^2 n(z)p_q(z,\omega) + \frac{\partial}{\partial z}\left\{n(z)\frac{\partial}{\partial z}p_q(z,\omega)\right\} \tag{15}$$

まず，$|z|\to\infty$，$n(z)\cong n_q$ 又は n_ℓ では，(15) から直ちに，（+は気相，−は液相），

$$p_q(z,\omega) \simeq p_\pm \exp(-q|z|)$$

の解があり，$\delta n(R,t) \propto \exp[i(\mathbf{qr}-\omega t)-q|z|]$ の漸近形（capillary wave）があることがわかる。(15) を厳密に積分する試みは止めて，この漸近形に対応する分散則，$\omega=\omega(q)$ を求めることにしよう。密度分布プロフィルが (12) で与えられる不均質性が主要な起因であるはずだから，$\omega\propto q^{1+\alpha}$ ($\alpha>0$)，の解として，

$$\delta n_q(z;\omega) \cong \frac{dn(z)}{dz} + q^2 F_q(z,\omega) \tag{16}$$

とおいてみよう。(15) を $-\infty<z<\infty$ で積分して $q\to 0$ とすれば，漸近領域からの寄与として，

$$\omega^2(n_g - n_\ell) \cong q\{n_g p_+ + n_\ell p_-\} \tag{17}$$

次に，n(z) を (15) の両辺に乗じて $-\infty$ から ∞ まで積分して，

$$\omega^2(n_g^2 - n_\ell^2) \cong q\{n_g^2 p_+ + n_\ell^2 p_-\} \tag{18}$$

$$\therefore\ p_+ \simeq -p_- \simeq \omega^2/q \tag{19}$$

最後に，$p_q(z,\omega)$ を乗じて積分すれば，$q \to 0$ の極限として

$$((15)\text{の左辺}) \Rightarrow \frac{kT}{m}\omega^2 q^2 \iint_{-\infty}^{\infty} dz\, dz' \left(\frac{dn(z)}{dz}\right) K_2(z,z') \left(\frac{dn(z')}{dz'}\right) + O(\omega^2 q^4) \tag{20}$$

$$((15)\text{の右辺}) \Rightarrow -q\{n_g p_+^2 + n_\ell p_-^2\} = -\omega^4(n_g + n_\ell)/q \tag{21}$$

$$\therefore\ \omega^2 = \gamma q^3/m(n_g + n_\ell)$$

$$\gamma = -\frac{kT}{4}\iint_{-\infty}^{\infty} dz\, dz' \left(\frac{dn(z)}{dz}\right) K_2(z,z') \left(\frac{dn(z')}{dz'}\right) \tag{22}$$

この結果は (9) と (11) から，Yuon, Buff 等，および Triezevberg–Zwanzig が得た結果 (2) と同じものである。勿論重力 $g \to 0$ の極限として，プロフィルの条件式 (10) からの直接的な結果となっている。

§4.　コメント

前節の導出では，密度のゆらぎを簡単のために isothermal としたことによる結果である。巨視的な表面積の variation として導いた他の文献に対して，ゆらぎの理論では断熱過程に対応する筋道が正しい筈で，従ってエントロピーのゆらぎとの coupling の効果を反省してみる必要がある。 Felderhof は，この coupling から表面波の分散への寄与は，高次の項 ($\triangle\omega \propto q^2$) であろうと推論している。しかし，必ずしも完全な議論ではないように思われ，(22) が表面波分散の微視的理論として厳密かどうか，より深い考察を試みる必要がある。

次にやや一般の問題として，excess free energy から導かれたとして (2) を採用する場合に，対相互作用系に限って，Kirkwood–Buff の表式 (厳密な表式) と，完全に同等であるかどうかについては，未だに証明は与えられていないように思われる。

問題としては，Virial 状態方程式と圧縮率状態方程式とが，対相互作用系では同等であることを証明することに，類似している。

(1) と (2) の同等性の証明は，やはり今後の宿題である。

参 考 文 献

Selected List of References on Statistical–Mechanical Treatment of SURFACE TENSION

Dec. 1976 M. TANAKA

(I) Extension of van der Waals–Cahn & Hillard Theory (local free energy in the interfacial region)

S. Fisk and B. Widom, J. Chem. Phys. **50** (1969), 3219–3227
"Structure and Free Energy of the Interface between Fluid Phases in Equilibrium near the Critical Point"
A. J. M. Yang, P. D. Fleming III, and J. H. Gibbs, J. Chem. Phys. **64** (1976), 3732–3747
"Molecular theory of surface tension"

(II) Calculation of (excess) interfacial free–energy, F :isothermal deformation of interface

A. Harasima, J. Phys. Soc. Japan **8** (1953), 343–347
"Statistical Mechanics of Surface Tension"

D. G. Triezenberg and R. Zwanzing, Phys. Rev. Letters **28** (1972), 1183
"Fluctuation Theory of Surface Tension"

(III) Breakdown of Pascal's principle : anisotropic local pressure tensor in the interfacial region

J. G. Kirkwood and F. P. Buff, J. Chem. Phys. **17** (1949), 338–343
"The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension"

J. Yvon, in Proceedings of IUPAP Colloque sur la Thermodynamique Statistique (Bruxelles, 1946)
"Le probleme de la condensation, de la tension superficielle et du point critique"

F. H. Stillinger, Jr. and F. P. Buff, J. Chem. Phys. **37** (1962), 1–12
"Equilibrium Statistical Mechanics of Inhomogeneous Fluids"

(IV) Laplace formula of curved interface.

R. Lovett, P. W. DeHaven, J. J. Vieceli, Jr. and F. P. Buff, J. Chem. Phys. **58** (1973), 1880–1885
"Generalized van der Waals theories for surface tension and interfacial width"

(V) Capillary wave dispersion : dynamics of density fluctuation in the interfacial region

F. P. Buff, R. A. Lovett and F. H. Stillinger, Jr., Phys. Rev. Letters **15** (1965), 621–623
"Interfacial density profile for fluids in the critical region"
(classical discontinuous surface)

B. U. Felderhof, Physica **48** (1970), 541–60
"Dynamics of the diffuse gas–liquid interface near the critical point"

D. G. Triezenberg, Ph. D. thesis (University of Maryland, 1973, unpublished)
"Capillary Surface Waves in a Diffuse Liquid–Gas Interface"

(VI) Application of the Perturbation Theory

S. Toxvaerd, J. Chem. Phys. **55** (1971), 3116–3120
"Perturbation Theory for Nonuniform Fluids : Surface Tension"

(VII) Comparison with Experimental Data near the Critical Point

F. P. Buff and R. A. Lovett, in *Simple Dense Fluids* (ed. Frish & Salsburg, Academic Press, 1968), pp.17–30
"The Surface Tension of Simple Fluids"

(VIII) Application to Liquid Metals : neutral pseudo–atom theory

R. Evans, J. Phys. C : Solid State Phys. **7** (1974), 2808–2830
"A pseudo–atom theory for the surface tension of liquid metals" R. Evans and R. Kumaravadivel, J. Phys. C : Solid State Phys. **9** (1976), 1891–1906
"Thermodynamic perturbation theory for the surface tension and ion density profile of a liquid metal"

(XI) Simulation of the Density Profile and Surface Free–energy
J. Miyazaki, J. A. Barker and G. M. Pound, J. Chem. Phys. **64** (1976), 3364
"A new Monte Carlo method for calculating surface tension"
A. C. L. Opitz, Physics Letters **47A** (1974), 439–440
"Molecular Dynamics Investigation of a Free Surface of liquid Argon"